

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-500910

(P2000-500910A)

(43)公表日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51)Int.Cl.

識別記号

H 01 M 4/86  
C 25 B 9/16  
# H 01 M 8/10

P I

テーマコード (参考)

H 01 M 4/86  
C 25 B 9/00  
H 01 M 8/10M  
Q

特許請求 未請求 予備特許請求 有 (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平9-52075  
 (86) (22)出願日 平成8年11月28日 (1996.11.28)  
 (86)翻訳文提出日 平成10年5月28日 (1998.5.28)  
 (86)国際出願番号 PCT/EP96/05276  
 (87)国際公開番号 WO97/20359  
 (87)国際公開日 平成9年6月5日 (1997.6.5)  
 (31)優先権主張番号 19544323.3  
 (32)優先日 平成7年11月28日 (1995.11.28)  
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)

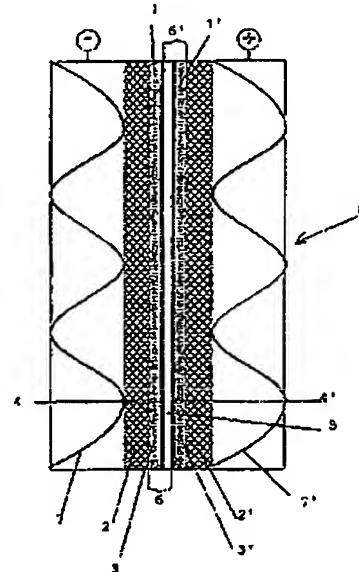
(71)出願人 マグネットーモートア、ゲゼルシャフト、  
 フュール、マグネットモートリシエ、テヒ  
 ニク、ミット、ベシュレンケル、ハフツ  
 ング  
 ドイツ連邦共和国シュタルンベルク、ペテ  
 ルスブルナー、シュトラーーゼ、2  
 アルトウール、コシャニー  
 ドイツ連邦共和国ベーキング、リンデンベル  
 ク、58  
 (72)発明者 クリスチャン、ルーカス  
 ドイツ連邦共和国ブランゲ、ブランゲルシ  
 ュトラーーゼ、11ア  
 (74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体電解質メンブラン燃料電池用のガス拡散電極

## (57)【要約】

重合体電解質メンブラン燃料電池用の、特に安価、軽量で、均質で多孔質のガス拡散電極 (1, 1') は、下記の様に製造する。炭化された炭素繊維不織布 (3, 3') をカーボンブラック懸濁液およびポリテトラフルオロエチレン懸濁液の混合物で含浸させ、次いで焼き付ける。ガス拡散電極は触媒活性層 (4, 4') を備えることができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

1. 重合体電解質燃料電池（8）、または重合体電解質メンブラン電解電池の水素側のための、導電性であり、疎水性であり、ガス透過性であるガス拡散電極（1、1'）であって、カーボンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンで含浸した少なくとも1枚の炭素繊維不織布（3、3'）を含んでなることを特徴とするガス拡散電極。
2. 炭素繊維不織布（3、3'）が炭化された繊維からなることを特徴とする、請求項1に記載のガス拡散電極（1、1'）。
3. 炭素繊維不織布（3、3'）が、60 g/m<sup>2</sup>までの質量一面積比を有することを特徴とする、請求項1または2に記載のガス拡散電極（1、1'）。
4. 1～4枚の炭素繊維不織布を含んでなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）。
5. 触媒活性層（4、4'）を含んでなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）。
6. 触媒活性層（4、4'）が、導電性およびイオン伝導性物質を含んでなり、導電性物質の濃度が、層に対して直角に、炭素繊維不織布からの距離が増加するにつれて減少し、イオン伝導性物質の濃度が増加することを特徴とする、請求項5に記載のガス拡散電極（1、1'）。
7. 触媒活性層（4、4'）が、炭素担体上の少なくとも1種の貴金属触媒および少なくとも1種のイオン伝導性重合体を含んでなることを特徴とする、請求項5または6に記載のガス拡散電極（1、1'）。
8. 導電性グリッド（2、2'）により補強されていることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）。
9. グリッド（2、2'）が、メッシュ開口部が0.4～0.8mmで、ワイヤゲージが0.12～0.28mmのニッケル正方形メッシュ織物であることを特徴とする、請求項8に記載のガス拡散電極（1、1'）。
10. アノード（1）、カソード（1'）、アノードとカソードの間に配置された重合体電解質メンブラン（5）を含んでなる重合体電解質燃料電池（8）

(3)

特表2000-500910

であって、電極（1、1'）の少なくとも一方が、請求項1～9のいずれか1項に記載のガス拡散電極として設計されていることを特徴とする重合体電解質燃料電池。

11. 下記の工程を含んでなる、重合体電解質燃料電池（8）用のガス拡散電極（1、1'）の製造法。

- a) カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を製造する工程、
- b) ポリテトラフルオロエチレンおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を用意する工程、
- c) 工程a) および工程b) で形成された懸濁液を十分に混合する工程、
- d) 工程c) で製造された混合物で炭素繊維不織布を含浸させる工程、
- e) 含浸された炭素繊維不織布を乾燥させる工程、
- f) 含浸された炭素繊維不織布を少なくとも200℃の温度で焼結させる工程。

12. 工程d) およびe) を1回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項11に記載の方法。

13. 少なくとも1枚の焼結した炭素繊維不織布を500パールまでの圧力および400℃までの温度でプレスすることを特徴とする、請求項11または12に記載の方法。

14. 含浸した炭素繊維不織布の乾燥を室温より高い温度で行なうことを特徴とする、請求項11～13のいずれか1項に記載の方法。

15. 炭化された炭素繊維不織布を使用することを特徴とする、請求項11～14のいずれか1項に記載の方法。

16. 60 g/m<sup>2</sup>までの質量一面積比を有する炭素繊維不織布を使用することを特徴とする、請求項11～15のいずれか1項に記載の方法。

17. カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液に、表面張力を下げるための少なくとも1種の薬剤を加えることを特徴とする、請求項11～16のいずれか1項に記載の方法。

18. ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンブラックが1:10～1:1の質量比で使用されることを特徴とする、請求項11～17のいずれか1項

に記載の方法。

19. 下記の工程を含んでなる、ガス拡散電極（1、1'）の表面を触媒活性層で被覆する方法。

a) 炭素担体上の貴金属触媒をイオン伝導性重合体と溶液または懸濁液中で十分に混合する工程、

b) 工程a)で形成された懸濁液をガス拡散電極（1、1'）の表面上に塗布する工程、

c) 塗布した層を乾燥させる工程。

20. 請求項1～4のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）を使用することを特徴とする、請求項19に記載の方法。

21. 工程a)で製造した懸濁液を塗布する前に、懸濁液の液体の一部を蒸発させることを特徴とする、請求項19または20に記載の方法。

22. 工程b)およびc)を1回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項19～21のいずれか1項に記載の方法。

23. 異なった濃度の炭素担体上の貴金属触媒およびイオン伝導性重合体を使用することを特徴とする、請求項22に記載の方法。

24. 下記の工程を含んでなる、メンプランおよび電極のユニット（6、6'）の製造法。

a) 触媒活性被覆を有する、または有していない、H<sup>+</sup>形態の重合体電解質メンプラン（5）を製造する工程、

b) 重合体電解質メンプラン（5）が触媒被覆されている場合には、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）を、重合体電解質メンプラン（5）の片側または両側に配置するか、または重合体電解質メンプラン（5）が触媒被覆されていない場合には、請求項5～7のいずれか1項に記載のガス拡散電極（1、1'）を、重合体電解質メンプラン（5）の片側または両側に配置する工程、

c) ガス拡散電極（1、1'）およびメンプラン（5）の組み立てたものを500パールまでの圧力および250℃までの温度でプレスする工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 重合体電解質メンブラン燃料電池用のガス拡散電極

本発明は、重合体電解質メンブラン燃料電池、特に燃料電池または電解電池用のガス拡散電極、燃料電池または電解電池用のガス拡散電極の製造法、ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する方法、およびメンブランおよび電極のユニットの製造法に関するものである。

重合体電解質メンブラン燃料電池では、ガス拡散マットを電極として重合体電解質メンブランと電流コレクター、例えば双極板、の間に使用する。このマットには、メンブラン中で生じた電流を消散させる機能があり、反応ガスを触媒層に拡散させなければならない。その上、ガス拡散電極は、反応過程で形成された水がガス拡散電極の細孔に充满するのを阻止するために、少なくともメンブランに面した層が疎水性でなければならない。多くの用途、例えば航空宇宙、では、電池積層の構築に使用される材料が堅硬であり、あまり場所を取らないことがさらに重要である。材料を安価に製造できることが常に大事である。

これまで、その様なガス拡散電極には、116 g/m<sup>2</sup>の密度から得られるグラファイト化された織物のマットが使用されている。グラファイト化された織物のガス拡散マットは、酸素を、特に低圧下で空気からO<sub>2</sub>を十分に拡散させないことが多く、その上、比較的重い。その製造には高温が必要であり、したがって大量のエネルギーを消費して、高価なものになる。

本発明の目的は、安価に製造でき、軽量であり、酸素を、特に大気圧より僅かに高い圧力下の空気から、良く拡散させ、さらに必要な高導電性を示し、疎水性であるガス拡散電極を提供することである。

本発明の別の目的は、その様なガス拡散電極を含んでなる重合体電解質メンブラン燃料電池を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、その様なガス拡散電極の製造法を示すことである。

本発明の別の目的は、ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、メンプラン電極ユニットの製造法を示すことである。

これらの目的は、請求項1に記載のガス拡散電極、請求項10に記載の重合体電解質メンプラン燃料電池、請求項11に記載のガス拡散電極の製造法、請求項19に記載のガス拡散電極の被覆方法、および請求項24に記載のメンプランおよび電極ユニットの製造法により達成される。本発明の有利な実施態様はそれぞれの従属請求項に記載されている。

図1は、重合体電解質メンプラン燃料電池を示すものである。

本発明のガス拡散電極は、燃料電池、特に重合体電解質メンプラン燃料電池、および重合体電解質メンプラン電池に適当である。重合体電解質燃料電池では、本発明のガス拡散電極は、アノードとして、ならびにカソードとして使用できるのに対し、電解電池では、酸素側では酸化が起こることがあるので、水素側でのみ使用できる。本発明のガス拡散電極は、燃料ガスとして水素を、酸化剤として酸素を使用し、0.5バール未満、好ましくは0.1バール未満、の低圧で運転される重合体電解質メンプラン燃料電池に特に有利に使用することができる。運転圧差は約10ミリバールオーダーが特に好ましい。

本発明のガス拡散電極用の出発材料としては、好ましくは炭化繊維の、非常に軽量の炭素繊維不織布が使用される。質量-面積比が60g/m<sup>2</sup>まで、一般的に30g/m<sup>2</sup>、である炭化炭素繊維不織布が特に適当である。炭化した炭素繊維は、製造に必要な温度が著しく低いので、グラファイト化された繊維よりもはるかに安価な経費で製造することができる。

本発明のガス拡散電極の製造には、カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体から懸濁液、例えばVulcan XC 72および水の懸濁液、を先ず製造する。表面張力を下げるために、添加剤、例えばイソプロパノール、を加えるとよい。その様な添加剤は、カーボンブラックの濡れ性を改善し、したがってカーボンブラックと懸濁液の液体の混和性を改善するので、懸濁液を製造し易くする。この液体を、PTFEを少なくとも1種の液体、好ましくは水、に入れた懸濁液と強く混合する。PTFEおよびカーボンブラックは、好ましくは1:10~1:1の質

量比で使用する。計量されたカーボンブラックに対して25~40%のPTFEが一般的である。この混合物で炭素繊維不織布を含浸させるか、または炭素繊維不織布が実質的に均質に含浸される様に、この混合物を炭素繊維不織布に均一に塗布する。その後、炭素繊維不織布を乾燥させるが、乾燥に必要な温度は、使用する液体の種類により異なる。原則的に、室温よりも高い温度、例えば主として水性の懸濁液の場合には約110℃またはそれ以上、で乾燥させるのが有利である。炭素繊維不織布の含浸および乾燥は、1回または数回繰り返すことができる。こうして含浸した炭素繊維不織布を最後に少なくとも200℃の温度で焼結させる。好ましくは、焼結は約300℃~400℃の温度で30分間行なう。

こうして得られた炭素繊維不織布の電極は、特に均質で、多孔質で軽量であるが、それにも関わらず機械的に非常に安定している。これまで使用されているグラファイト化された繊物よりも酸素の拡散性が良く、グラファイト化された繊物と比較して軽量であるために、燃料電池全体の重量を下げるのに貢献する。さらに、重要なファクターは、グラファイト化された繊物と比較して本発明のガス拡散電極の製造工程における節約であり、炭素繊維不織布の製造に必要な温度はグラファイト化された繊物の場合よりも低いので、エネルギーおよびコストが節約される。本発明のガス拡散電極は、そのカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンの比率のために、必要とされる高い導電性を有し、疎水性である。

ここで、上記の様にして製造されるガス拡散電極を重合体電解質メンブラン燃料電池に導入することができる。電極は触媒活性層を含まないので、触媒で被覆されたメンブランを使用する必要がある。あるいは、本発明のガス拡散電極を触媒で被覆することも可能である。触媒作用層はガス透過性である必要があり、導電性ならびにH<sup>+</sup>イオン伝導性を有し、無論、所望の反応に触媒作用をおよぼさなければならない。これらの特性は、イオン伝導性物質、例えばナフィオン重合体および貴金属触媒、の混合物を含有する非常に薄い層で得られる。使用する好ましい貴金属触媒は、炭素担体上の白金である。非常に好ましい白金装填量は、ガス拡散電極1cm<sup>2</sup>あたり約0.2mgである。炭素担体上白金のナフィオンに対する質量比は、一般的に2:1~4:1である。炭素担体は導電性で多孔質で

あるので、触媒作用層の十分な導電性およびガス透過性が確保される。重合体は同時に層のためのバインダーとしても作用する。約20μmのオーダーの小さな層厚により、電子、H<sup>+</sup>イオンおよびガスのための短い輸送経路が確保される。

本発明により、ガス拡散電極は触媒活性層で次の様に被覆される。すなわち炭素担体上の貴金属触媒、例えば20%Pt、80%C、をイオン伝導性重合体と、溶液または懸濁液中で強く混合する。イオン伝導性重合体としては、例えばアルコールおよび水に溶解したナフィオンを使用することができる。懸濁液は、適当な液体、例えば水、で希釈することができる。この触媒および重合体の懸濁液をガス拡散電極の表面上に塗布し、次いで塗布した層を乾燥させる。ほとんどの場合、懸濁液を塗布する前に、僅かに高い温度でアルコールの一部を蒸発させるのが有利である。アルコールの一部を蒸発させることにより、懸濁液の表面張力を増加させるのに役立つ。表面張力が低すぎる場合、含浸された炭素繊維不織布に懸濁液が染み透る危険性がある。しかし、目的は含浸した炭素繊維不織布の表面上に薄い触媒層を得ることである。

触媒活性層は、例えばスプレー塗布、スクリーン印刷、またはブラシ塗布によ

り塗布することができる。触媒活性層の特に良好な密着性は、塗布および乾燥の工程を1回または数回繰り返すことにより得られる。この様にして、層中の亀裂形成も信頼性良く避けることができる。触媒活性層は、その厚さ全体にわたって均質である必要はなく、むしろほとんどの場合、層に対して直角に導電性およびイオン伝導性物質の濃度が傾斜している方が好ましい。層を幾つかの段階で塗布する場合、それぞれの炭素および重合体の懸濁液の適当な濃度を選択することにより、最終的に炭素繊維不織布上では炭素濃度が高いが、メンブランに面した側では重合体濃度が高い層を容易に得ることができる。触媒活性層中で異なった濃度の電子およびイオンに適合する限り、その様な導電性炭素およびイオン伝導性重合体の分布が有利である。例えば、アノードを見た時、炭素繊維不織布から触媒活性層の中に通る燃料ガスは、その層を通って重合体電解質メンブランに向かう経路上で累進的にイオン化されるので、触媒活性層のメンブランに近い部分におけるイオン濃度、したがってイオン伝導性物質の必要性は、炭素繊維不織布に

隣接する部分よりも高い。しかし、電子の濃度、したがって導電性炭素の必要性は、メンプランに近い部分でより低いが、これは、放出された電子の総量がこれらの部分を通過するのではなく、それぞれの部分にお残されている中性のままのガスがイオン化する際に放出される電子だけが通過するためである。これと同様に、酸化ガスは触媒活性層中で、その層を通る経路上で電子を吸収することにより累進的にイオン化されるので、ここでも、イオン濃度はメンプランに近い部分でより高く、電子濃度はメンプランから遠い部分でより低い。

この方法は、すべての非触媒作用ガス拡散電極で使用できる。

ガス拡散電極は、導電性グリッドにより補強することができる。グリッドには、メッシュ開口部が0.4~0.8mmで、ワイヤゲージが0.12~0.28mmのニッケル正方形メッシュ織物が特に適している。ニッケルは、燃料電池中の条件に対して化学的に不活性であり、含浸した炭素繊維不織布に対して、例えば

ステンレス鋼よりも、著しく低い境界抵抗を有する限り、好ましい材料である。燃料電池を組み立てる際、グリッドは、ガス拡散電極の、メンプランと反対の側に設置する。グリッドの機能は、ガス拡散電極から電流を非常に良く消散させ、同時に電極をメンプランに対して均一に押し付けることにある。

必要であれば、数枚の炭素繊維不織布を含浸してから組み合わせ、焼結させてガス拡散電極を形成させることもできる。数枚の含浸した炭素繊維不織布を互いに重ね合わせて使用することにより、グリッドおよび／または電流コレクタの、例えば双極板の部分がメンプランを圧迫して損傷させる危険性が低下する。一般的に、2~3枚の含浸した炭素繊維不織布を互いに組み合わせる。5枚以上の炭素繊維不織布を互いに重ね合わせて使用すると、ガスを最早十分に拡散させず、それ自体がU-I-characteristicにおけるフェルトになる。含浸された炭素繊維不織布同士の良好な密着性を得るには、所望の数の含浸および焼結した不織布を、好ましくは500バールまでの圧力および400℃までの温度をかけながら、プレスするとよい。代表的な条件は、約200バールの圧力および約140℃の温度である。プレス後にその様なガス拡散電極の表面を触媒で被覆するのが最も良い。

(10)

特表2000-500910

本発明のガス拡散電極を重合体電解質メンブランと組み合わせ、メンブランおよび電極のユニットを形成させることができる。ガス拡散電極が触媒活性層を有するか否かにより、触媒活性層を有する、または有していないメンブランを使用する必要がある。メンブランおよび電極のユニットを製造するには、1または数枚の含浸した炭素繊維不織布からなるものでよいガス拡散電極を、そのH'形態で存在する重合体電解質メンブランの片側に配置し、次いで500パールまでの圧力および250℃までの温度でプレスする。代表的な条件は、約200パールの圧力および約125℃の温度である。ガス拡散電極が触媒活性層を含む場合、触媒活性層がメンブランと接触する様にしてメンブラン上にプレスしなければならない。

アノードおよびカソードの両方をこの様にして製造できる様に、メンブランの両側にこれを行なうことができる。その様なプレスにより、メンブラン上の触媒層と炭素繊維不織布との間、または炭素繊維不織布上の触媒層とメンブランとの間、の電気的接触が、それらを緩く留める場合と比較して、著しく改良される。メンブランおよび電極のユニットを重合体電解質メンブラン燃料電池の中に設置する前に、メンブランと反対側のガス拡散電極を、グリッドの追加により補強することができる。

本発明のガス拡散電極を備えた燃料電池の特に好ましい実施態様を図1に示す。アノード1およびカソード1'は、含浸した炭素繊維不織布3および3'で構成されている。アノード1およびカソード1'は、それらの重合体電解質メンブラン5に面した側で、それぞれ触媒層4および4'を有する。アノード1およびカソード1'は、重合体電解質メンブラン5と共に、メンブランおよび電極のユニット6および6'をそれぞれ構成している。アノード1およびカソード1'は、それらのメンブランと反対の側で、導電性グリッド2および2'によりそれぞれ補強されている。双極板7および7'がアノードおよびカソード側でそれぞれ電池を閉じ込めている。

本発明のガス拡散電極の製造例：

45gのカーボンブラック(Vulcan XC 72)を450mlの水および495mlのイソプロパノールに分散させる。この懸濁液を32.17gのPTFE懸濁液(水

性懸濁液中 60% の Hostaflon 繊維) と十分に混合する。得られた混合物を炭化した炭素繊維不織布 (30 mg/m<sup>2</sup>) 上にブラシで均一に塗布し、次いで不織布を約 70 °C の温度で乾燥させる。ブラシ塗布および乾燥を 2 回繰り返す。最後の乾燥工程の後、含浸した炭素繊維不織布を 400 °C で約 30 分間焼結させる。こうして、Vulcan XC 72 および Hostaflon で均一に含浸した炭素繊維不織布が得られる。

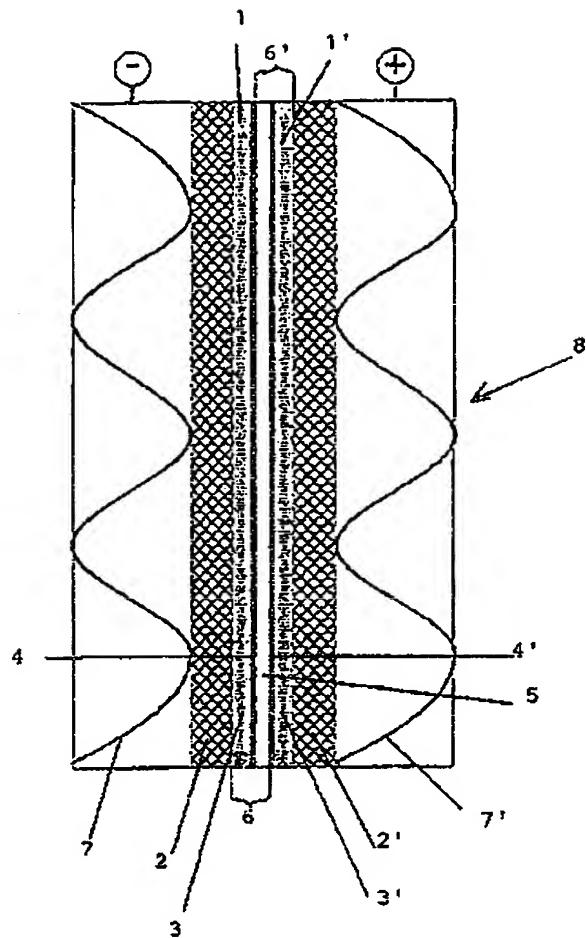
ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する例：

炭素担体上の貴金属触媒 0.6 g (20% P T、80% C) を 4.0 g の 5% ナフィロン溶液 (ナフィロンを低級脂肪族アルコールおよび水に溶解) および 10.0 g の水と十分に混合する。その後、そこに含まれているアルコール 2 g を 50 °C で蒸発させ、懸濁液の表面張力を増加させる。この懸濁液を含浸した炭素繊維不織布の上にスプレーした後、80 °C で乾燥させる。スプレーおよび乾燥工程を 2 回繰り返す。これによって、触媒被覆したガス拡散電極が得られる。この様に製造したガス拡散電極は、グラファイト化された繊物よりも酸素を良く拡散させ、そのカーボンブラック含有量のために高い導電性を示し、その P T F E 含有量のために疎水性である。さらに、この電極は安価に製造でき、非常に均質であり、これまで知られている、カーボンブラックを含むグラファイト化した繊物よりも質量 - 面積比が小さい。

(12)

特表2000-500910

[図1]



(13)

特表2000-500910

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年11月27日(1997.11.27)

【補正内容】

## 請求の範囲

1. 導電性であり、疎水性であり、ガス透過性である、重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')であって、炭化された繊維からなり、60 g/m<sup>2</sup>までの質量一面積比を有する少なくとも1枚の炭素繊維不織布(3、3')を含んでなり、前記炭素繊維不織布がカーボンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンで実質的に均質に含浸され、含浸した状態で少なくとも300℃の温度で焼結されていることを特徴とするガス拡散電極。

2. 1～4枚の炭素繊維不織布を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')。

3. 触媒活性層(4、4')を含んでなることを特徴とする、請求項1または2に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')。

4. 触媒活性層(4、4')が、導電性およびイオン伝導性物質を含んでなり、導電性物質の濃度が、層に対して直角に、炭素繊維不織布からの距離が増加するにつれて減少し、イオン伝導性物質の濃度が増加することを特徴とする、請求項3に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')。

5. 触媒活性層(4、4')が、炭素担体上の少なくとも1種の貴金属触媒および少なくとも1種のイオン伝導性重合体を含んでなることを特徴とする、請求項3または4に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')。

6. 導電性グリッド(2、2')により補強されていることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1、1')。

7. グリッド(2、2')が、メッシュ開口部が0.4～0.8mmで、ワイヤゲージが0.12～0.28mmのニッケル正方形メッシュ織物であることを特

徴とする、請求項6に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極(1

、1'）。

8. 重合体電解質メンブラン（5）、少なくとも1個のガス拡散電極（1、1'）およびそれらの間に配置された触媒活性層（4、4'）を含んでなるメンブランおよび電極のユニットであって、ガス拡散電極が、請求項1～7のいずれか1項に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）であることを特徴とするメンブランおよび電極のユニット（6、6'）。

9. アノード（1）、カソード（1'）、アノードとカソードの間に配置された重合体電解質メンブラン（5）を含んでなる重合体電解質燃料電池（8）であって、電極（1、1'）の少なくとも一方が、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス拡散電極として設計されていることを特徴とする重合体電解質メンブラン燃料電池。

10. 下記の工程を含んでなる、重合体電解質メンブラン燃料電池（8）用の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）の製造法。

- a) カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を製造する工程、
- b) ポリテトラフルオロエチレンおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を用意する工程、
- c) 工程a) および工程b) で形成された懸濁液を十分に混合する工程、
- d) 工程c) で製造された混合物で、60 g/m<sup>2</sup>までの質量一面積比を有する炭化された炭素繊維不織布を実質的に均質に含浸させる工程、
- e) 含浸された炭素繊維不織布を乾燥させる工程、
- f) 含浸された炭素繊維不織布を少なくとも300℃の温度で焼結させる工程。

11. 工程d) およびe) を1回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項10に記載の方法。

12. 少なくとも1枚の焼結した炭素繊維不織布を500バールまでの圧力および400℃までの温度でプレスすることを特徴とする、請求項10または11に記載の方法。

13. 含浸された炭素繊維不織布の乾燥を室温より高い温度で行なうことを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載の方法。

14. カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液に、表面張力を下げるための少なくとも1種の薬剤を加えることを特徴とする、請求項10～13のいずれか1項に記載の方法。

15. ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンブラックが1:10～1:1の質量比で使用されることを特徴とする、請求項10～14のいずれか1項に記載の方法。

16. 被覆操作が下記の工程を含んでなり、

a) 炭素担体上の貴金属触媒をイオン伝導性重合体と溶液または懸濁液中で十分に混合する工程、

b) 工程a)で形成された懸濁液をガス拡散電極(1、1')の表面上に塗布する工程、

c) 塗布した層を乾燥させる工程、

使用されるガス拡散電極(1、1')が、請求項1または2に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極であることを特徴とする、ガス拡散電極(1、1')の表面を触媒活性層で被覆する方法。

17. 工程a)で製造された懸濁液を塗布する前に、懸濁液の液体の一部を蒸発させることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

18. 工程b)およびc)を1回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項16または17に記載の方法。

19. 異なった濃度の炭素担体上の貴金属触媒およびイオン伝導性重合体を使用することを特徴とする、請求項18に記載の方法。

20. a) 触媒活性被覆を有する、または有していない、H<sup>+</sup>形態の重合体電解質メンブラン(5)を製造する工程、

b) 重合体電解質メンブラン(5)が触媒被覆されている場合には、請求項1または2に記載のガス拡散電極(1、1')を、重合体電解質メンブラン(5)の片側または両側に配置するか、または重合体電解質メンブラン(5)が触媒被覆されていない場合には、請求項3～5のいずれか1項に記載のガス拡散電極(1、1')を、重合体電解質メンブラン(5)の片側または両側に配置する工程、

(15)

特表2000-500910

c) ガス拡散電極（1、1'）およびメンブラン（5）の組み立てたものを500バールまでの圧力および250℃までの温度でプレスする工程、  
を含んでなる、メンブランおよび電極のユニット（6、6'）の製造法。

(17)

特表2000-500910

## [国際調査報告]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.	PCT/EP 96/05276
-------------------------------	-----------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 H01M8/10 C25B9/60 H01N4/96		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
International document search and classification (classification systems followed by classification symbols)		
IPC 6 H01M C25B		
Documentation searched and examined (specify nature of data base and where practical, search terms used)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 577 291 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 5 January 1994</p> <p>see column 6, line 47 - column 7, line 46 see column 9, line 54 - column 10, line 42; claim 1 see column 5, line 46 - column 6, line 39</p> <p>---</p> <p>---</p>	1, 4, 5, 7, 10, 11, 18, 20, 21
Y		2, 6, 11-14, 17-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*B* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*C* document which may prove useful in deriving claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)</p> <p>*D* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*E* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and yet in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being relevant to a problem solved by the art</p> <p>*A* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 March 1997	11.04.97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3018 Potsdam 2 NL - 2285 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3316	Authorized officer D'hondt, J	

Form PCT/ISA/010 (second sheet) (July 1992)

(18)

特表2000-500910

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Date and Application No  
PCT/EP 96/05276

C (Classification) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Classification with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995  see claim 1; example 5 see column 9, line 11 - column 10, line 14 see column 11, line 42 - column 12, line 4	1,4,5,7, 10,11, 13,14, 18,24
Y	---	11,13, 14,18,24
Y	US 4 804 592 A (VANDERBORGH NICHOLAS E ET AL) 14 February 1989 see column 8, line 13 - column 9, line 54; claims 18-12 ---	2,6, 19-23
Y	FR 2 258 007 A (UNITED AIRCRAFT CORP) 8 August 1975 see page 3, line 34 - page 4, line 24 ---	11,12, 14,17,18
X	EP 0 560 295 A (HITACHI LTD) 15 September 1993 see page 8, line 26 - line 37 see page 6, line 43 - line 56	19,22
Y	---	19,22
A	EP 0 606 051 A (PERMELEC ELECTRODE LTD ; PERMELEC SPA NORA (IT)) 13 July 1994 see column 7, line 34 - line 45	2,8
Y	---	2
P,X	EP 0 682 023 A (VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNO) 13 December 1995  see claims 1,2,6-10 see page 3, line 41 - page 4, line 32; example 1 ---	1,4,5,7, 10,11, 14, 18-20, 22,24
P,X	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28 May 1995  see column 5, line 25 - line 47; claims 1-5,10,18; figure 2 see example 1 see column 4, line 36 - line 44 ---	1,4,5,7, 10,11, 14, 18-20, 22,24
A	US 5 171 644 A (TSOU YU-MIN ET AL) 15 December 1992 see column 7, line 21 - line 27; example 23 ---	8,24
		-/-

Form PCT/ISA/02 (Supersession of version 01/02) (July 1992)

(19)

特表2000-500910

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 96/06276
C) CONCERNING DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 176 831 A (ELTECH SYSTEMS CORP) 9 April 1986 see page 8, last paragraph; claims 1,2 -----	11,13
A	EP 0 298 690 A (ALCAN INT LTD) 11 January 1989 see claims 1,2,6; figure 6 -----	8
Form PCT/ISA/250 (continuation of search report) (Rev. 1-92)		

(20)

特表2000-500910

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP 95/05276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0577291 A	05-01-94	AU 4137293 A CA 2098890 A JP 6052852 A US 5501915 A	23-12-93 21-12-93 25-02-94 26-03-96
US 5399184 A	21-03-95	JP 6020709 A JP 6020710 A	28-01-94 28-01-94
US 4804592 A	14-02-89	CA 1307819 A DE 3835336 A JP 1143151 A	22-09-92 27-04-89 05-06-89
FR 2258907 A	08-08-75	US 3912538 A AU 7649474 A BR 7500188 A CH 579829 A DE 2500302 A JP 50101837 A NL 7500468 A SE 7500243 A	14-10-75 17-06-76 04-11-75 15-09-75 17-07-75 12-08-75 17-07-75 16-07-75
EP 0660295 A	15-09-93	JP 5251086 A DE 69302931 D DE 69302931 T US 5500292 A	28-09-93 11-07-96 10-10-96 19-03-96
EP 0606051 A	13-07-94	JP 6235083 A JP 6192873 A CA 2111882 A FI 935774 A NO 934754 A	23-06-94 12-07-94 26-06-94 26-06-94 27-06-94
EP 0687023 A	13-12-95	BE 1008455 A NO 9534098 A CA 2151104 A JP 9501541 T US 5561688 A	07-05-96 14-12-95 08-12-95 10-02-97 01-10-96
US 5521920 A	26-05-96	MNONE	

Form PCT/ISA/20 (patent family search) (July 1992)

(21)

特表2000-500910

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Date and Application No.  
PCT/EP 96/05276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5171644 A	15-12-92	US 5314760 A	24-05-94
EP 0176831 A	09-04-86	US 4615954 A CA 1261915 A DE 3566196 A JP 61064367 A	07-10-86 26-09-89 15-12-88 28-04-86
EP 0298690 A	11-01-89	US 4885217 A AU 610039 B CA 1387316 A CN 1031158 A DE 3871264 A JP 1023851 A US 4906535 A US 5032473 A	08-12-89 09-05-91 08-09-92 15-02-89 25-06-92 03-02-89 06-03-90 16-07-91

Form PCT/ISA/210 (Version 2000-07-01) (Rev. 1999)

(22)

特表2000-500910

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF  
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S  
, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD  
, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ  
, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,  
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G  
E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR  
, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK  
, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,  
VN

(72)発明者 トーマス、シェベシンガー  
ドイツ連邦共和国キルヒロート、ニーダー<sup>8</sup>  
ジッヒドルフ、ツール、フェーレ

特表2000-500910

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による修正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成12年9月12日(2000.9.12)

【公表番号】特表2000-500910 (P2000-500910A)

【公表日】平成12年1月25日(2000.1.25)

【年通号数】

【出願番号】特願平9-520175

【国際特許分類第7版】

H01M 4/86

C25B 9/16

// H01M 8/10

【F I】

H01M 4/86 N

C25B 9/00 Q

H01M 8/10

特許出願書  
平成12年9月12日9. 請求の内容  
(1) 本件出願で新たに甲4件  
「(Single)」と、「(Double)」と称する。

1. 本件出願書

甲4件 平成12年9月12日

2. 両親の承認

新規特許出願書オンライン申請用紙用印  
ガス印分欄

3. 請求を下す者

ヨガトートモートアンドビューティー<sup>TM</sup>  
フューリー、ヨガトートモートリラクゼー<sup>TM</sup>  
ンティック、エコ、ペイントレンジタム、  
ハラコング

4. 代理人

新規特許出願書オンライン申請用紙用印  
【新規特許出願書用印】  
4444 井手士 五 一 月

5. 修正請求の日付

本件出願  
請求日 平成 12 年 9 月 12 日

6. 修正に伴う 甲6件新規出願

7. 修正の新規出願の請求書

8. 修正の新規出願の明細書

-第 1 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.